

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217234

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

G03C 3/067  
B60J 1/00  
G03C 4/02

(21)Application number : 10-019755

(71)Applicant : ASahi GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1998

(72)Inventor : SASAGE MIZUKI  
KUDO TORU  
TANI SHIRO

## (54) DEEP GRAY COLOR GLASS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain glass that has low visible light transmission, largely low solar radiation and ultraviolet transmission with reduced excitation purity.  
SOLUTION: This glass composition contains, based on the 100 pts.wt. of the mother components of soda lime silicate glass, 0.7-0.8 pt.wt. of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (the whole iron are calculated as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0.8-3.0 pt.wt. of TiO<sub>2</sub>, 0.001-0.0035 pt.wt. of Se; 0.01-0.035 pt.wt. of CoO, 0-0.05 pt.wt. of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-0.5 pt.wt. of CaO<sub>2</sub> and 0-0.5 pt.wt. of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in which the proportion of divalent iron is 22-30 wt.% calculated the whole iron as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The visible light transmission is ≤30%, calculating as the 4 mm thickness using the standard A light source.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願国番号

特開平11-217234

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) IntCl. <sup>8</sup> C 0 3 C 3/087 B 6 0 J 1/00 C 0 3 C 4/02	識別記号	F I C 0 3 C 3/087 B 6 0 J 1/00 C 0 3 C 4/02	G
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-19755	(71) 出願人	00009044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月30日	(72) 発明者	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 伊 みずき
		(72) 発明者	神奈川県横浜市鶴見区東広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	工藤 達 神奈川県横浜市鶴見区東広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	谷井 史朗 神奈川県横浜市鶴見区東広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 森名 廣治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 調グレー色ガラス

(57) 【要約】

【課題】可視光透過率が低く、日射透過率と紫外線透過率が大抵に低く、かつ、反射率が低いガラスを掲げる。

【解決手段】重量表示で、ソーダ石灰シリケートガラスからなる局成分100に対し、着色成分として、 $Fe_2O_3$  換算全鉄：0.7～0.9、 $TiO_2$ ：0.8～3.0、 $Se$ ：0.001～0.0035、 $CoO$ ：0.01～0.035、 $Cr_2O_3$ ：0～0.05、 $CoO_2$ ：0～0.5、 $V_2O_5$ ：0～0.5を含有し、 $Fe_2O_3$  換算全鉄中の $Fe_2O_3$  換算2価鉄の割合が2.2～3.0%である。

## 【特許請求の概要】

【請求項1】ソーダライムシリケートガラスからなる母

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	で表した全鉄	0.7~0.9	重量部、
TiO <sub>2</sub>		0.8~3.0	重量部、
Se		0.001~0.0035	重量部、
CoO		0.01~0.035	重量部、
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0~0.05	重量部、
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0~0.05	重量部、
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0~0.5	重量部、

を含有し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全鉄中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した2価の鉄の割合が2.2~3.0%であり、4mmの厚さに換算して、標準A光源を用いて測定した可視光透過率が3.0%以下である緑グレー色ガラス。

【請求項2】4mmの厚さに換算して、ISO-9050にしたがって求めた紫外線透過率が1.0%以下である請求項1記載の緑グレー色ガラス。

【請求項3】4mmの厚さに換算して、標準C光源を用いて測定した主波長が490~580nmであり、標準C光源を用いて測定した明度値が7%以下である請求項1または2記載の緑グレー色ガラス。

【請求項4】ソーダライムシリケートガラスは、実質的に重量%で、

SiO <sub>2</sub>	65~75%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~5%
Na <sub>2</sub> O+X <sub>2</sub> O	10~18%
CaO	5~15%
MgO	1~6%

からなることを特徴とする請求項1、2または3記載の緑グレー色ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低い可視光透過率、低い紫外線透過率および低い熱伝導率を有し、自動車のリヤガラスやサイドガラスに用いた緑グレー色ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Se、CoO、NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含有する典型的な中性低色熱吸収ガラスはすでに知られている。しかし、このうち、ニッケルは、ガラス中ときどき酸化ニッケルの形成をもたらすので好ましくない。酸化ニッケルは、自体ではほとんど不透明で、通常の状態でガラス中に含まれないが、熱膨張係数が高いため、ガラスの熱膨張時にガラスを破壊するのに十分な熱的応力を発生させることがある。ニッケルを含まず、かつ自動車のカンテールやリヤガラスに適用できる程度に可視光透過率の低い緑グレーガラスとしては、以下のようなものがある。

【0003】特開平2-64038には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0.6~1.0重量%の全鉄、およびSe、CoOを含有し、ニッケル、クロムを含有しないガラスが提示

成分100重量部に對し、着色成分として、

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7~0.9	重量部、
TiO <sub>2</sub>	0.8~3.0	重量部、
Se	0.001~0.0035	重量部、
CoO	0.01~0.035	重量部、
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.05	重量部、
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.05	重量部、
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~0.5	重量部、

されている。しかし、このガラスは紫外線透過率が充分に低くないため、乗用車のガラスとして使用した場合に、紫外線による内装の劣化を抑制できない。

【0004】また、特開平4-275043（対応米国特許明細書第5393593号）には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSeとを含有し、ニッケル、クロムを含有しないガラスが提示されている。しかし、このガラスは、大量の鉄を含有するため、焼酎時の熱効率が悪い。したがって、加熱源から遠ざかる必要になると考えられる。

【0005】また、特開平5-330647には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSeとを含有し、4~4.5重量%の全鉄および必要に応じてCoO、Se、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラスが提示されている。このガラスも、全鉄量が多く、加熱が容易でない。

【0006】また、米国特許明細書第5411922号には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.90~1.90%含有する、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、Se、TiO<sub>2</sub>の組み合わせによる緑グレーガラスが提示されている。

【0007】さらに、特開平8-157232には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Se、CoOの組み合わせによる緑グレーガラスが、また、特開平9-315835には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Se、CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせによる緑グレーガラスが提示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、米国特許明細書第5411922号、特開平8-157232および特開平9-315835には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、Se、TiO<sub>2</sub>の組み合わせによる着色剤を使用し、紫外線透過率が低く、可視光透過率を低くする

ための成分として知られているが、Seを含むガラスを加熱するときには、揮発したSeの処理が必要であり、充分な降着を行なう必要がある。この観点で、低い透過率のガラスを得るためには、Seの着色効率を良くし、かつ加熱時の揮発率を抑制するとともに、ガラス中のSeの含有量は多くとも35ppmに抑制すべきである。

【0010】ところが、Seの着色効率と焼酎時のSe

の得率率とは、いずれも、溶融ガラスの還元比に依存しており、相対する因子である。すなわち、熔結ガラスが還元状態にある方がS eの発色効率が高いが、揮散量も増大する。特に、コークスなどの還元剤をガラスの熔解時に添加して、熔結ガラスが強制的に還元状態になるように制御すると、S eの得率率は著しく高くなる。

【0011】この観点で、効率よくS eを使用するためには、熔結ガラスを特定の還元比にする必要がある。具体的には、鉄の還元比で表現して、F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全鉄中のF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した2価の鉄の割合（以下、この割合をR E D O Xという）が22～30%になるように調整すべきである。

【0012】一方、2価の鉄がある程度以上含有したガラスは、増粘が顕著になる場合がある。2価の鉄は、溶融ガラスの熱伝導率を著しく低下させるので、これもある程度以上含有したガラスは、通常のフロートガラスなどに用いる熔結炉で熔解することが難しい。この観点で、ガラス中のF e Oの含有量は0.25重量%以下とすることが好ましい。

【0013】以上のように、効率の良いS eの使用、およびガラスの溶解の容易性の2つの観点からすると、最終的に含有できる金属の量には一定の制限が生じる。すなわち、全鉄の含有量が最大になるのは、F e Oに換算した2価の鉄（以下、単にF e (I)という）の含有量が0.23重量%以下で、R E D O Xが22%の場合である。

F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7～0.9	重量部
T i O <sub>2</sub>	0.8～3.0	重量部
S e	0.001～0.0035	重量部
C o O	0.01～0.035	重量部
C r <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～0.05	重量部
C e O <sub>2</sub>	0～0.5	重量部
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0～0.5	重量部

を含有し、F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全鉄中のF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した2価の鉄の割合が22～30%であり、4mmの厚さに換算して、標準A光源を用いて測定した可視光透過率が30%以下である琥珀色ガラスである。

【0018】発明の実施の形態 上記着色成分について以下に説明する。F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表した全鉄の含有量が母成分100重量部に対して0.7重量部より少ないと可視光透過率T<sub>w</sub>が大きくなりすぎる。好ましくは0.75重量部以上である。一方、0.9重量部より多いとガラスの増粘が顕著になる。ガラスを溶融しやすくするために、増粘剤を必要とするので、その量の調整を安定に行うのは容易でない。また、このためにS eの揮散量が大きくなる不都合が生じるおそれがある。より好ましい全鉄の範囲は母成分100重量部に対して0.87重量部以下である。

【0019】この全鉄のうち、F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で換算した2価の鉄の含有量がF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で換算した全鉄の22～30

り、生産の安定性を考慮すると、全鉄量の上限はほぼ0.9重量部になる。

【0014】しかし、前述の公知例（米国特許明細書第5411922号、特開平8-157232および特開平9-315835）には、具体的に、全鉄が0.9重量部以下、S eが35ppm以下で、標準A光源を用いて測定した4mm厚板の可視光透過率が30%以下の琥珀色ガラス板を得た例は記載されていない。

【0015】本発明の目的は、従来技術の上記問題を解消し、熔結がきわめて容易で揮散したS eのロスにさほど大規模の施設を必要とせず、通常のフロートガラス製造法により製造でき、可視光透過率を低く制御し、紫外線透過率を大幅に低くし、着色強度が高く、容易に中性色と得られるような琥珀色を呈するガラスを得ようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者は、F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C o O、S e、T i O<sub>2</sub>の組み合わせによる琥珀色ガラスにおいて、全鉄がほぼ0.9重量部以下、S eがほぼ35ppm以下で、標準A光源を用いて測定した4mm厚板の可視光透過率が30%以下になる琥珀色ガラスが得られることを発見して、本発明に至った。

【0017】本発明は、ソーダ石灰シリケートガラスからなる母成分100重量部に対し、着色成分として、

F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7～0.9	重量部
T i O <sub>2</sub>	0.8～3.0	重量部
S e	0.001～0.0035	重量部
C o O	0.01～0.035	重量部
C r <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～0.05	重量部
C e O <sub>2</sub>	0～0.5	重量部
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0～0.5	重量部

0%である。2価の鉄の含有量が22%より少ないとS eの発色が弱くなり、S eの使用量を低減できない。好ましくは24%以上である。一方、30%より多いと増粘剤の使用になり、S eの揮散量が著しく多くなる。好ましくは29%以下である。

【0020】T i O<sub>2</sub>は紫外線透過率T<sub>uv</sub>を小さくするとともに、鉄の存在とあいまって、T<sub>w</sub>を低くするために含有される成分である。母成分100重量部に対して0.8重量部以上T i O<sub>2</sub>を含有することにより、T<sub>w</sub>を低くするとともに、比較的少ない鉄含有量で、低いT<sub>uv</sub>を得ることができる。一方、T i O<sub>2</sub>は母成分100重量部に対して3.0重量部までとされる。これを超えると、ガラスの密着性（特に粘着）に影響が生じるおそれがある。

【0021】S eの含有量が母成分100重量部に対して0.001重量部より少ないと低いT<sub>w</sub>を得にくくなる。好ましくは、0.0012重量部以上である。一方、0.0035重量部より多いとガラス増粘時のS e

の揮散量が多くなり、大規模な除害装置が必要になるおそれがある。好ましくは、0.03重量部以下である。

【0022】CoOは、Seとバランスして、中性色を得られる程度の量が含有される。具体的には、重量比でSeの5～20倍含有されることが好ましく、より好ましくは7～18倍である。CoOの含有量が母成分100重量部に対して0.01重量部より少ないと $T_w$ が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは、0.012重量部以上である。一方、母成分100重量部に対して0.035重量部より多いとガラスの色味が青みを帯び、グリーン色のガラスが得られにくい。好ましくは、0.03重量部以下である。

【0023】Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須ではないが、本発明のガラスにおいて、ほぼ全酸価当量Pを高め、 $T_w$ を低減させる成分であるので含有させることができる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が母成分100重量部に対して0.05重量部より多いと $T_w$ は低下するが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自身の吸収により、Pが大きくなるおそれがある。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自身が強磁性体として働くため、共振金属イオンの磁気変化を速くおそれがある。

【0024】CeO<sub>2</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はいずれも必須ではないが、 $T_w$ をより低くするために含有させることができる。しかし、それぞれ母成分100重量部に対して0.5重量部より多いと、これらの成分自身の吸収により黄色をおそれがある。

【0025】母成分であるソーダライムシリケートガラスは、実質的に重量%で、以下のような組成であることが好ましい。

SiO <sub>2</sub>	65～75%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～5%
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	10～18%
CaO	5～15%
MgO	1～6%

【0026】SiO<sub>2</sub>の含有量が65重量%（以下、母成分であるソーダライムシリケートガラスの成分については、%と記号）より少ないと耐水性が悪くなり、75%より多いと粘度が高くなり、熔融が困難になる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0.1%より少ないと耐水性が低下し、5%より多いと粘度が低下する。

【0027】Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oは原料の調整を促進する成分である。両者の含有量が全量で10%より少ないとその効果が小さく、18%より多いと耐水性が悪くなる。CaO、MgOは原料の調整を促進し耐水性を改善する成分である。CaOの含有量が5%より少ないと上述の効果が小さく、15%より多いと失速しやすくなる。MgOの含有量が1%より少ないと上記効果が少なく、6%より多いと失速しやすくなる。なお、実生産においては、清浄剤として塩が用いられるため、その塩分として、0.05～1.0%程度のSiO<sub>2</sub>がガラス中に残存することが通常である。

【0028】本発明のガラスは、4mmの厚さに換算して、 $T_w$ は3.0%以下であり、2.5%以下が好ましく、典型的には、4mmの厚さに換算した $T_w$ は1.0～3.0%、特に1.0～2.5%になる。本発明のガラスは、自動車用のほか建築用にも用いることができるが、自動車のサンルーフやリヤガラスとして用いる場合、以下のような光学特性を有することが好ましい。

【0029】まず、4mmの厚さに換算して、日射遮断率 $T_s$ は3.0%以下であることが好ましく、特に好ましくは2.5%以下である。さらに、4mmの厚さに換算して、 $T_w$ は1.0%以下であることが好ましく、特に好ましくは7%以下である。また、4mmの厚さに換算して、主波長 $D_p$ が490～580nmであることが好ましい。さらに、4mmの厚さに換算して、Pが7%以下であることが好ましく、特に好ましくは5%以下である。

【0030】本明細書を通じて、 $T_s$ 、 $T_w$ はJIS-R3106により、 $T_w$ はISO-9050により、それぞれ求めたものである。また、 $T_w$ は標準光源、D<sub>50</sub>とP<sub>2</sub>は標準C光源を、それぞれ用いて測定したものである。

【0031】本発明のガラスは車両用としては、通常、2.5～5mm厚で用いられる。また、合わせガラスとして用いる場合、合わせガラス表板の厚みは通常1.8～2.3mm程度であり、2枚の表板を合わせた状態でガラス部分の厚みは3.6～4.6mm程度となる。

【0032】本発明のガラスの製造法は、特に限定されないが、たとえば、次のようにして製造できる。調合した原料を連続的に溶融炉に供給し、重注により約1500℃に加熱してガラス化する。次いで、この溶融ガラスを溶融した後、フロート法により所定の厚さのガラス板に成形する。次いで、このガラス板を所定の形状に切断することにより、本発明のガラスが製造される。その後、必要に応じて、切断したガラスを強化処理し、合わせガラスに加工し、または複層ガラスに加工することができる。

【0033】【実施例】原料として、石英砂、長石、苦灰石、ソーダ灰、芒硝、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化コバルト、酸化セレン、酸化セリウムおよび酸化クロムを用いて、母成分については、SiO<sub>2</sub>:71.4、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.1、CaO:8.6、MgO:4.5、Na<sub>2</sub>O:1.2、K<sub>2</sub>O:0.7およびSiO<sub>2</sub>:0.3（単位：重量%）からなるソーダライムシリケートガラスとなるように、かつ、着色成分については、表1に示す日射遮断率が得られるように調合したパッチを、通常タイプの溶融炉で溶融（O<sub>2</sub>流量2%程度の雰囲気）し、その溶融液に投入された小型フロート（溶融炉に溶融ガラスを供給した4mm厚のグレー色の板ガラスを製造した。

【0034】表1、表2は、母成分100重量部に着色成分として加える $t\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した全量)、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の量(単位:母成分の合計100重量部に対する外添加の重量部)、 $\text{REDOX}$ (単位:%)を示す。

【0035】これらの板ガラスについて、 $T_g$ (%)、 $T_w$ (%)、 $T_v$ (%)、 $D_v$ (nm)および $P_v$ (%)

(%)を求めた結果を表1、表2に併記した。これらの値はいずれも4mm厚さにおけるものである。なお、例7、例8は本発明の範囲外の例である。本発明の実施例において、 $T_g$ が低く、 $T_v$ および $T_w$ が大幅に低く、かつ、 $P_v$ が低い淡グレー色ガラスが得られている。

【0036】

【表1】

	1	2	3	4
$t\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.860	0.840	0.834	0.855
$\text{FeO}$	0.22	0.21	0.21	0.19
$\text{TiO}_2$	1.03	1.03	1.03	1.06
$\text{Se}$	0.0027	0.0029	0.0027	0.0022
$\text{CoO}$	0.0230	0.0240	0.0178	0.0234
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0009	0.0007	0.0000	0.0034
$\text{CeO}_2$	0.00	0.00	0.05	0.08
$\text{REDOX}$ (%)	23.10	23.10	23.10	27.50
$T_g$ (%)	20.33	20.15	14.85	21.19
$T_w$ (%)	18.28	15.97	12.95	19.29
$T_v$ (%)	4.93	4.82	1.97	1.79
$D_v$ (nm)	553.72	564.15	554.75	505.96
$P_v$ (%)	1.23	1.46	1.31	0.52

【0037】

【表2】

	5	6	7	8
$t\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.790	0.769	0.542	0.781
$\text{FeO}$	0.19	0.17	0.12	0.19
$\text{TiO}_2$	1.03	2.16	0.63	1.83
$\text{Se}$	0.0010	0.0020	0.0013	0.0005
$\text{CoO}$	0.0178	0.0222	0.0130	0.0153
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0000	0.0000	0.0022	0.0000
$\text{CeO}_2$	0.19	0.00	0.05	0.34
$\text{REDOX}$ (%)	27.30	23.94	25.06	27.50
$T_g$ (%)	26.76	26.05	34.43	34.60
$T_w$ (%)	22.78	21.33	33.20	40.48
$T_v$ (%)	4.12	3.05	9.75	5.55
$D_v$ (nm)	493.68	552.97	582.61	484.30
$P_v$ (%)	4.42	4.92	1.57	4.71

【0038】

【発明の効果】このように、本発明による淡グレー色ガラスは、 $T_g$ が低く、 $T_v$ および $T_w$ を大幅に低下させたものであり、かつ $P_v$ が低いものである。さらに、 $S$

$e$ の使用量が少なく、均質性に優れるため、通常のタイプの溶融槽により容易に製造でき、また、生産性に優れたフロッタ法により製造できる。